

METHOD FOR SYNTHESIZING DIAMOND

Patent Number: JP7048198
Publication date: 1995-02-21
Inventor(s): CHIKUNO TAKASHI; others: 02
Applicant(s): SUMITOMO ELECTRIC IND LTD
Requested Patent: ☐ JP7048198
Application Number: JP19930194697 19930805
Priority Number(s):
IPC Classification: C30B29/04; C23C16/26; C23C16/44; C30B25/02; C30B25/18
EC Classification:
Equivalents:

Abstract .

PURPOSE: To obtain large-sized and transparent single crystal diamond with hardly any crystal defects.
CONSTITUTION: This method for synthesizing diamond is to arrange plural diamond single crystal substrates 1 and grow the diamond from the vapor phase thereon. In the method, the substrates 1 are arranged so as to provide $\leq 30\mu\text{m}$ difference in the gap and height between the adjacent substrates respectively to grow the integral diamond thereon. Thereby, the occurrence of abnormally grown grains growing in the boundary part between the substrates can be suppressed to produce the large-sized diamond single crystal with hardly any light scattering and accumulation of defects in the boundary part.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-48198

(43) 公開日 平成7年(1995)2月21日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/04	P	8216-4G		
C 2 3 C 16/26				
16/44				
C 3 0 B 25/02	P	9040-4G		
25/18		9040-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-194697

(22) 出願日 平成5年(1993)8月5日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 築野 孝

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 今井 貴浩

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 藤森 直治

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンドの合成法

(57) 【要約】

【目的】 透明で結晶欠陥の少ない大型の単結晶ダイヤモンドの製造方法に関する

【構成】 複数のダイヤモンド単結晶基板を並べ、その上に気相からダイヤモンドを成長させる方法において、隣り合った基板間の間隙及び高さの差をそれぞれ30 μ m以下となるように基板を配置し、その上に一体のダイヤモンドを成長させることを特徴とするダイヤモンドの合成法。

【効果】 基板と基板の境界部に成長する異常成長粒子の発生を抑制し、境界部に光散乱や欠陥の集積が少ない大型のダイヤモンド単結晶が製造できる。

(a)

単結晶基板



(b)



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数のダイヤモンド単結晶基板を並べ、その上に気相からダイヤモンドを成長させる方法において、隣り合った基板間の間隙及び高さの差をそれぞれ30 μ m以下となるように基板を配置し、その上に一体のダイヤモンドを成長させることを特徴とするダイヤモンドの合成法。

【請求項2】 成長させるダイヤモンドが、一体のダイヤモンド単結晶であることを特徴とする請求項1に記載のダイヤモンドの合成法。

【請求項3】 ダイヤモンド単結晶基板として、(100)面からのずれが10°以内の面を主面とするダイヤモンド単結晶基板を使用することを特徴とする請求項1又は2に記載のダイヤモンドの合成法。

【請求項4】 隣接するダイヤモンド単結晶基板間の結晶の面方位のずれを10°以内とすることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のダイヤモンドの合成法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はダイヤモンドの製造方法に関し、特に切削工具、耐摩工具、精密工具、半導体材料、電子部品、光学部品などに用いられる透明で結晶欠陥の少ない大型のダイヤモンド結晶、特に大型の単結晶の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ダイヤモンドは高硬度、高熱伝導率、透明度などの数多くの優れた性質を有することから、各種工具、光学部品、半導体、電子部品の材料として幅広く用いられており、今後さらに重要性が増すものと考えられる。ダイヤモンドは過去には天然に産出するものが工業用途に使用されたが、現在では人工合成されたものが中心である。従来から、気相合成法によって比較的大面積のものが各種基板上に人工的に製造されていたが、これらは多結晶膜であり、単結晶膜は得られていない。通常、ダイヤモンド膜を気相合成により成膜する際には、基板に対してあらかじめダイヤモンド粒によるスクラッチングが施されることが多い。スクラッチングによりダイヤモンド膜の成長が促進される効果はダイヤモンドの小結晶片が基板上に残り、これを種結晶としてダイヤモンドが成長するためであると理解されている(S.Iijima, Y.Aikawa and K.Baba: Appl.Phys.Lett., 57 (1990), p2646)。スクラッチング後に基板に残されたダイヤモンド小結晶片は様々な方位を向いたものが混じっているから、これを種として成長したダイヤモンド膜は多結晶膜となる。しかしながら、ダイヤモンドの用途の中でも特に平滑な面を必要とする超精密工具や光学部品、半導体などに用いられる場合は、単結晶ダイヤモンドを用いることが必要となる。

【0003】ダイヤモンド単結晶は現在工業的には、全

2

てそれらが安定である数万気圧以上の圧力下で合成されている。このような圧力を発生する超高压容器は非常に高価であり、内容積を大きくできず、ダイヤモンドを安価に供給できない原因となっている。また、このために大型の単結晶を合成することができない。そこで気相合成法による単結晶のエピタキシャル成長させる条件が検討されており、さらには気相合成法により大面積の単結晶を製造する方法が検討されている。これまでのところ、ダイヤモンドのヘテロエピタキシャルは結晶内に欠陥や歪みが発生しやすく、大面積の良質なダイヤモンド単結晶を得る方法は見出されていない。現在ではダイヤモンド基板上のホモエピタキシャル成長を工夫することによって大面積のダイヤモンド単結晶を製造する方法が有望視されている。Geisらは、数10～100 μ mのダイヤモンド粒子を方位を揃えて並べ、この上にダイヤモンドを気相合成法により成長させることにより、方位の配向した大面積のダイヤモンド基板を得る方法を提案している(M.W.Geis, H.I.Smith, A.Argoitia, J.Angus, G.H.M.Ma, J.T.Glass, J.Butler, C.J.Robinson, R.Pryor: Appl.Phys.Lett., 58 (1991), p2485)。

【0004】特開平3-75298号公報には、複数の数mm角の単結晶ダイヤモンド基板を方位を揃えて並べ、これの上にダイヤモンドを気相合成法により成長させることにより、大型のダイヤモンド単結晶を得る方法が開示されている。この方法によれば基板と基板との境界部には微小な角度を有する小傾角粒界が存在する可能性があるが、光透過性などにおいて単結晶であると思わせるような大型ダイヤモンド結晶が得られる。特に複数用いる基板の方位や間隔を精密に制御することによって、実用上問題のない小傾角粒界以外の結晶欠陥を含まない大型のダイヤモンド単結晶を得ることができる。このような方法で大型のダイヤモンド単結晶を得るにあたっては、ホモエピタキシャル成長が所定の厚みまで維持されることが必要である。基板と間のエピタキシャル関係が失われた粒子(以下、異常成長粒子という)の増加、増大が起こると多結晶ダイヤモンドと同様の光散乱などが生じるからである。ところが前記の複数の基板の上に結晶を成長させる方法では、異常成長粒子が発生しやすいという問題があった。この方法の場合、異常成長粒子は基板上にも発生するが特に発生率の高い場所は基板境界部である。すなわち、図1のように単結晶ダイヤモンド基板1を配置して、その上に一体のダイヤモンドを成長させると図2に示すように気相成長したダイヤモンド単結晶2の外に単結晶ダイヤモンド基板1の境界部に異常成長粒子3が成長してしまうことが多く、大型で品質の良好なダイヤモンド単結晶が得にくいという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、複数の単結晶ダイヤモンド基板を並べ、その上に一体のダイ

50

ヤモンド結晶を成長させる方法において、基板と基板の境界部に成長する異常成長粒子の発生を抑制し、境界部に光散乱や欠陥の集積が少ない大型のダイヤモンド単結晶を製造する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、複数の単結晶基板上へダイヤモンド結晶を成長させる方法について鋭意検討の結果、複数のダイヤモンド基板上にホモエピタキシャル成長させるにあたって、相隣り合って配置された基板間の隙間と基板間の高さの差が重要な要素であり、これらの値を特定の範囲内に抑えることにより基板境界部の異常成長が極めて少なくなり、良質の大型ダイヤモンド単結晶が得られることを見出し、本発明を完成した。すなわち本発明は、複数のダイヤモンド単結晶基板を並べ、その上に気相からダイヤモンドを成長させる方法において、隣り合った基板間の隙間及び高さの差をそれぞれ30 μ m以下となるように基板を配置し、その上に一体のダイヤモンドを成長させることを特徴とするダイヤモンドの合成法である。

【0007】この方法によれば、ダイヤモンドの成長条件により単結晶、多結晶成分を含む単結晶、モザイク結晶、多結晶等のダイヤモンド結晶を成長させることができるが、本発明の合成法は特に単結晶の合成に好適である。また、本発明の好ましい態様として、ダイヤモンド単結晶基板として(100)面からのずれが10°以内の面を主面とするダイヤモンド単結晶基板を使用する方法、あるいは隣接するダイヤモンド単結晶基板間の結晶の面方位のずれを10°以内とする方法がある。

【0008】本発明の方法においては、複数のダイヤモンド単結晶基板を並べ、その上に気相からダイヤモンドを成長させるに当たり、相隣り合った基板間の隙間を30 μ m以下、より好ましくは15 μ m以下とし、高さの差を30 μ m以下、より好ましくは10 μ m以下に制御することを最大の特徴とする。基板間の隙間の大きさあるいは高さの差が30 μ mより大きくなると、基板の境界部付近に異常成長粒子が発生し、良質のダイヤモンド結晶が得られなくなるので好ましくない。

【0009】

【作用】隣り合った基板間に高さの差が存在すると図2のように異常成長粒子3が多く発生するが、異常成長粒子が発生するのは、ごく初期においては上面よりはむしろ側面である。これは、成膜条件は主たる成長において最適化されるために側面部においては成長条件は最適条件からはずれた条件となってしまうためである。そのため、両側の高さがずれていると、図3に示すように露出する側面から異常成長粒子3(非エピタキシャル成長粒子)が成長しやすい。これに対して、両側の高さが揃っている場合には成長条件の異なる領域が存在しないことにより異常成長が発生しなくなる。その結果、基板境界部の上方には図4のように小傾角粒界4が認められるだ

けで欠陥の少ない境界接合部が形成される。

【0010】接合部における基板間の隙間が小さく、かつ基板の高さが揃っている場合には、接合部の両側から正常なエピタキシャル部分が成長してくるため、側面部はすぐに隠されてしまい、そこからの異常成長は抑制される。しかし、高さが揃っている場合でも、基板間の隙間が広すぎる場合には側面部が隠れる前に異常成長粒子の発生が起こってしまうため、基板間の隙間は小さくする必要があります。

10 【0011】本発明の方法は、基板を形成するダイヤモンド結晶の面方位がどのような指数面であっても有効であるが、(100)面ないしは(100)±10°の範囲の面である場合に特に有効である。また、接合する基板間の方位ずれに関係なく異常成長を減少せしめる効果があるが、10°以上の方位ずれがあると本方法を用いても異常成長を完全には無くし得ないため、異常成長の発生を効果的に抑制するためには、方位ずれは10°以内、より好ましくは3°以内とするのが好ましい。

20 【0012】本発明のダイヤモンドを成長させる気相合成法は、熱フィラメントCVD法、プラズマCVD法、プラズマジェット法、燃焼炎法、レーザCVD法などいづれの方法でもよい。また、原料としては炭化水素などの炭素を含む物質でよく、原料の種類に特に制限はない。本発明で使用する基板用のダイヤモンド単結晶としては、高圧合成による人工ダイヤモンド単結晶が、品質の揃ったものを入手するのが最も容易で好ましいが、天然単結晶や気相成長させた単結晶を用いることもできる。

【0013】

30 【実施例】以下実施例、比較例により本発明の方法をさらに具体的に説明する。

(実施例1) 大きさ8.0mm×4.0mm×300±25 μ mの高圧合成ダイヤモンドIb単結晶2個を図1のように配置した。基板面方位はいずれも(100)±3°であり、二つの基板間の方位ずれはX線回折により2°以内であることを確認した。基板間の隙間は10～15 μ m、相隣り合った基板間の高さの差は最大で5 μ mであった。このように配置した基材上にマイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンドを成長させた。メタン濃度2%、圧力100 Torr、基板温度900℃で通算300時間の成長を行い、300 μ mの厚みのダイヤモンド結晶を成長させた。その結果、二つの基板上に異常成長のない一体のダイヤモンド結晶が成長した。このダイヤモンドは接合部に小傾角粒界を含む単結晶ダイヤモンドであった。

40 【0014】(実施例2) 大きさ4.0mm×4.0mm×300±20 μ mの高圧合成ダイヤモンドIb基板9枚を図5に示すように3×3に並べたものを2組用意した。いづれの基板の面方位も(100)±2°の範囲にあり、隣り合った基板間の方位ずれはいずれも3°以

内であることを電子回折により確認した。これらの2組の試料を用いて図5の工程図に示すように大型単結晶ダイヤモンドの合成を行った。先ず2組の試料の上に100 μ mの厚さの単結晶ダイヤモンド2を成長させ、2組の複合単結晶基板5を作製した。得られた複合単結晶基板5の一方は、成長面を機械研磨後に裏面を機械研磨しさらにクロム酸処理を行った。この後いずれの試料についても、ダイヤモンドを成長させなかった側を調べたところ、両面研磨を行った表面処理複合基板7では、隣り合った基板間の段差は0.1 μ m以下であったのに対して、行わなかった未処理複合基板6では最大40 μ mの段差がみられた。

【0015】この両者に最初にダイヤモンドを成長させなかった側にプラズマジェット法により1000 μ mの厚さの単結晶ダイヤモンド2を成長させた。導入ガスはアルゴン5slm (standard liter per minute)、水素2slm、メタン20scm (standard cc per minute)、二酸化炭素6scm、また基板温度は1050℃であった。成長面を鏡面研磨し、基板ダイヤモンドを研磨除去した。研磨による高さ合わせを行った表面処理複合基板7からは全く透明なダイヤモンドが得られ、350nmにおける光透過率を測定したところ全面にわたって68%以上の理想的なダイヤモンドの光学特性を示し実質的に良質の大型単結晶であると見なされた。これに対し、高さ合わせを行わなかった未処理複合基板6から得られたものは基板間の境界部に発生した異常成長粒子3のため黒いシミが見られ、350nmにおける透過率は最も低い部分では5%以下であった。

【0016】(実施例3)次に図6に示す工程図に従い、複数枚の大型単結晶ダイヤモンドの作製を行った。先ず実施例2と同様に、大きさ4.0mm \times 4.0mm \times 300 \pm 20 μ mのダイヤモンド基板(面方位(100) \pm 2°)9枚を相隣り合った基板同士の結晶方位ずれが3°以内となるように3 \times 3に並べたものを用意し、実施例2と同様にダイヤモンドを成長させるための高さの揃った段差のない表面処理複合基板7を用意した。次にダイヤモンドを成長させたのと反対側に、厚さ300 μ mの硼素(B)をドーブした半導体単結晶ダイヤモンド8と厚さ700 μ mのドーブしない絶縁体の単結晶ダイヤモンド9とを交互に3サイクル成長させた。成長はマイクロ波プラズマCVD法により行った。導入ガスはメタン水素系であり、メタンは濃度2%、またBドーブ層についてはメタンに対し250ppm相当のジボランを加えた。基板温度は1000℃であった。

【0017】成長後に基板として用いた単結晶よりも横方向に外側にはみ出した部分はレーザー加工により除去した。Bドーブした層に沿って放電加工によって切断し、その後切断面を研磨することにより3枚の12mm \times 12mm \times 700 μ mの無色透明のアンドーブ単結晶ダイヤモンド10を得ることができた。この3枚のダイ

ヤモンド結晶について350nmにおける光透過率を測定したところ全面にわたって65%以上の良好な透過率を示した。さらに、気相合成ダイヤモンドから分離された複合単結晶基板11は、再使用可能であり、上記の工程を繰り返す行うことができた。

【0018】(比較例1)大きさ6.0mm \times 4.0mm \times 300 \pm 25 μ mの高圧合成ダイヤモンド1b単結晶2個を図1のように互いに接するように配置した。基板面方位はいずれも(100) \pm 7°であったが、2つの基板同士の方位ずれはX線回折による観察で12°であることを確認した。基板間の隙間は45 \sim 50 μ m、相隣り合った基板間の高さの差は35 μ mであった。このように配置した基板上にマイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンドを成長させた。メタン濃度2%、圧力100 Torr、基材温度900℃で通算300時間の成長を行い、厚さ300 μ mのダイヤモンドを成長させた。その結果、図2のように、異常成長粒子3による多結晶成分が形成された。

【0019】(比較例2)大きさ6.0mm \times 4.0mm \times 300 \pm 25 μ mの高圧合成ダイヤモンド1b単結晶2個を図1のように互いに接するように配置した。基板面方位はいずれも(100) \pm 7°であったが、2つの基板同士の方位ずれはX線回折による観察で2°であることを確認した。基板間の隙間は15 \sim 20 μ m、相隣り合った基板間の高さの差は45 μ mであった。このように配置した基板上にマイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンドを成長させた。メタン濃度2%、圧力100 Torr、基材温度900℃で通算300時間の成長を行い、厚さ300 μ mのダイヤモンドを成長させた。その結果、図2のように、異常成長粒子3による多結晶成分が形成された。

【0020】(比較例3)大きさ6.0mm \times 4.0mm \times 300 \pm 25 μ mの高圧合成ダイヤモンド1b単結晶2個を図1のように互いに接するように配置した。基板面方位はいずれも(100) \pm 7°であったが、2つの基板同士の方位ずれはX線回折による観察で3°であることを確認した。基板間の隙間は35 \sim 50 μ m、相隣り合った基板間の高さの差は10 μ m以下であった。このように配置した基板上にマイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンドを成長させた。メタン濃度2%、圧力100 Torr、基材温度900℃で通算300時間の成長を行い、厚さ300 μ mのダイヤモンドを成長させた。その結果、図2のように、異常成長粒子3による多結晶成分が形成された。

【0021】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、均質で良質かつ大面積のダイヤモンド結晶、特に単結晶を容易に得ることができる。本発明では、ダイヤモンドの成長を気相合成法により行うので、ダイヤモンドに硼素や窒素を容易に含有させる、などの種々のドーピングが可能で

ある。したがって、本発明の製造方法によって得られるダイヤモンドは、精密工具刃先、耐摩工具、耐熱工具、半導体基材、放熱基板、高圧相半導体材料、光学材料、音響振動板などに幅広く用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】2つの単結晶基板の配置を示す模式図であり、(a)は平面図(b)は側面図である。

【図2】基板境界部に発生した異常成長粒子の状態を示す模式図であり、(a)は平面図(b)は側面図である。

【図3】隣接する単結晶基板間の高さの差が大きい場合に基板境界部に発生する異常成長粒子の状態を示す模式図である。

【図4】隣接する単結晶基板間の高さの差が小さく、異常成長が発生しなかった場合の単結晶ダイヤモンドの状態を示す模式図である。

*

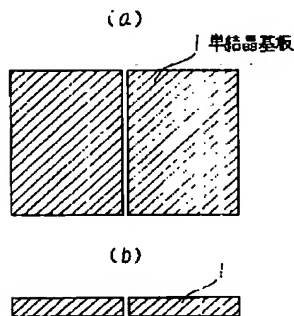
*【図5】9個の単結晶基板から複合単結晶基板を作製し大型の単結晶ダイヤモンドを得る工程の概略を示す工程図である。

【図6】複合単結晶基板を用いて複数枚の大型の単結晶ダイヤモンドを得る工程の概略を示す工程図である。

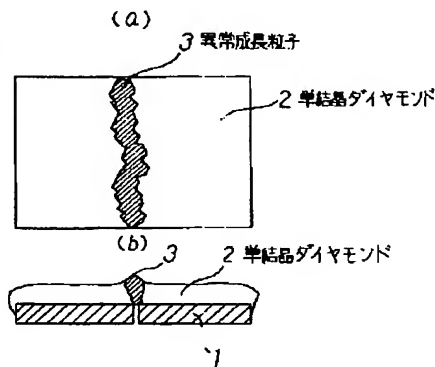
【符号の説明】

- | | | | |
|----|-------------|----|------------------|
| 1 | 単結晶ダイヤモンド基板 | 2 | 単結晶ダイヤモンド |
| 3 | 異常成長粒子 | 4 | 小傾角粒界 |
| 5 | 複合単結晶基板 | 6 | 未処理複合単結晶基板 |
| 7 | 表面処理複合単結晶基板 | 8 | Bドーパ半導体単結晶ダイヤモンド |
| 9 | 単結晶ダイヤモンド | 10 | 単結晶ダイヤモンド |
| 11 | 複合単結晶基板 | | |

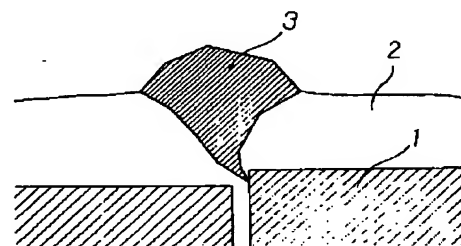
【図1】



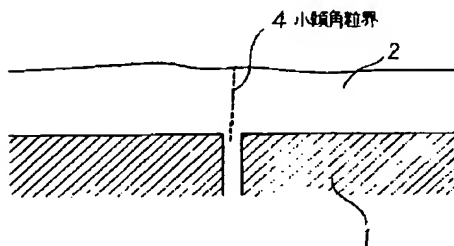
【図2】



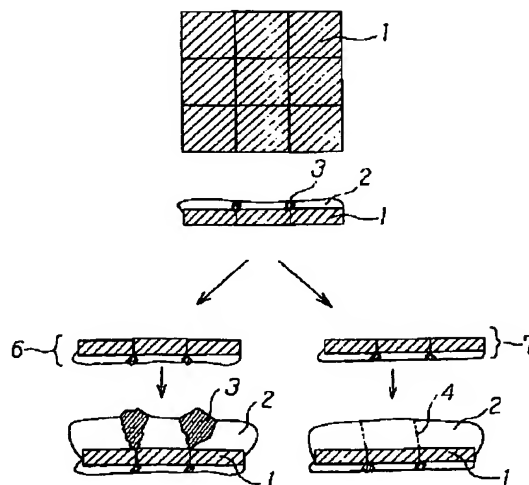
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

